

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-157963

(43)Date of publication of application : 07.09.1984

(51)Int.Cl.

H01M 4/86

(21)Application number : 58-029474

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 25.02.1983

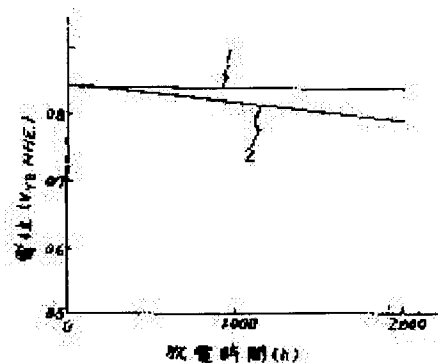
(72)Inventor : IWAMOTO KAZUO
 TAKEUCHI SEIJI
 KITAMI NORIKO
 KAWANA HIDEJIRO
 HORIBA TATSUO
 KUMAGAI TERUO
 KAMO YUICHI
 TAMURA KOKI

(54) AIR ELECTRODE FOR FUEL CELL

(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent the deterioration of the characteristics in the air electrode of a liquid fuel battery that uses methanol as fuel due to the permeation and wetting of an electrolyte by impregnating a base material with polytetrafluoroethylene and heat-treating it.

CONSTITUTION: A base material 1 obtained by impregnating carbon paper with a polytetrafluoroethylene solution and treated in the air at 400° C for 20min is coated with a paste type 2 obtained by mixing the polytetrafluoroethylene solution that is used additionally as a water repellent agent and a bonding agent in the active carbon powder and graphite powder to which a solvent is added. Such an air electrode is kept in the N₂ gas at 300° C for 30min and is cooled slowly and then is removed. As shown in item 1 of the figure, this air electrode hardly deteriorates its potential in the discharge up to 2,000hr.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

⑪ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—157963

⑤ Int. Cl.³
H 01 M 4/86

識別記号

庁内整理番号
S 7268—5H

⑬ 公開 昭和59年(1984)9月7日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 燃料電池用空気極

⑮ 特 願 昭58—29474
⑯ 出 願 昭58(1983)2月25日
⑰ 発 明 者 岩本一男
日立市幸町3丁目1番1号株式
会社日立製作所日立研究所内
⑰ 発 明 者 武内清士
日立市幸町3丁目1番1号株式
会社日立製作所日立研究所内
⑰ 発 明 者 北見訓子
日立市幸町3丁目1番1号株式
会社日立製作所日立研究所内
⑰ 発 明 者 川名秀治郎

⑰ 発 明 者 日立市幸町3丁目1番1号株式
会社日立製作所日立研究所内
堀場達雄
日立市幸町3丁目1番1号株式
会社日立製作所日立研究所内
⑰ 発 明 者 熊谷輝夫
日立市幸町3丁目1番1号株式
会社日立製作所日立研究所内
⑰ 出 願 人 株式会社日立製作所
東京都千代田区丸の内1丁目5
番1号
⑰ 代 理 人 弁理士 高橋明夫 外3名
最終頁に続く

明 細 書

発明の名称 燃料電池用空気極

特許請求の範囲

1. ポリテトラフルオロエチレンを含浸し、370℃～430℃で熱処理した多孔性基材を用いることを特徴とする燃料電池用空気極。

発明の詳細な説明

〔発明の利用分野〕

本発明は燃料電池に係わり、特にメタノールの液体を燃料とする液体燃料電池の空気極に関する。

〔従来技術〕

従来、メタノール等の液体を燃料とする液体燃料電池においては、フアネル系粉末、黒鉛の粉末あるいは活性炭等に触媒として白金等の金属を添加し、この触媒付担体とポリテトラフルオロエチレン等の結着剤を混合して、カーボンペーパー等の基材に塗布して電極として用いていた。

基材の処理もカーボンペーパーにポリテトラフルオロエチレンの溶液を含浸し、110℃で乾燥後上記の触媒付活性炭とポリテトラフルオロエチレ

ンを混合塗布し、300℃付近の温度で焼成し、メタノール・空気燃料電池の空気極として用いていた。このためポリテトラフルオロエチレンと基材のカーボンペーパーとのむすび付きはポリテトラフルオロエチレンの粒子とカーボンペーパー繊維とのむすびつきなので、カーボンペーパーとしての撥水性がよわかった。

〔発明の目的〕

本発明の目的は上記従来技術の欠点を改良し、特にメタノールを燃料とする空気極に於いて、電池に組んだ場合でも、電解液の浸透、ぬれ等による特性の低下を防ぎ、長寿命でかつ安定した特性が得られる空気極を提供することにある。

〔発明の概要〕

本発明の要点は空気極に用いる基材にポリテトラフルオロエチレンを含浸し、その処理温度を370℃～430℃と限定したものである。

〔発明の実施例〕

以下、本発明の一実施例を第1図により説明する。第1図はメタノール・空気燃料電池単セルの

断面である。1は燃料であるメタノールの供給口、2はアノライト室、3はメタノール極で触媒付担体にポリテトラフルオロエチレンを混合しカーボンペーパー等の基材に塗布し焼成した電極である。4は不織布、イオン交換膜等を用いたマトリックスである。5は基材としてカーボンペーパー等の多孔性のものにポリテトラフルオロエチレン等の溶液を含浸熱処理し、メタノール極と同じような触媒付担体に撥水剤を混合、焼成した空気極である。6が空気室、7空気入口、8空気出口、9が反応生成ガス出口通路である。

これらを組み合わせ外部から燃料であるメタノール及び酸化剤の空気をそれぞれ送りこむことにより、電池として構成されるものである。

本発明は上記空気極5に特に係わるものである。

第2図は空気極の断面である。1がカーボンペーパーにポリテトラフルオロエチレン溶液を含浸し、空气中400℃で20分処理した基材である。2が触媒を添加した活性炭粉末と黒鉛粉末に撥水剤と結着剤を兼ねるポリテトラフルオロエチレン溶

液を混合しペースト状にしたものをカーボンペーパーに塗布したものである。このようにした空気極をN₂気流中300℃で30分保ち、その後除冷し取り出し空気極とした。

第3図は、電極面積(6×6cm)36cm²の本発明になる方法を用いて作成した空気極と電極面積が同じ従来方法によるものとの定電流放電特性の比較図である。第3図のように初期に置いてはほとんど同じであるが時間が経過するにしたがい、顕著な差がみられ、従来の空気極は1,000時間放電に於いて25mV、2,000時間放電に於いて50mVと低下しているが、本発明の空気極は2,000時間までの放電ではほとんど電位の劣化はみられない。

第4図は、第3図定電流放電させた時の初期と、1,000時間放電時における電位を、基材の処理温度別の比較した図である。

80mA/cm²で空気極を連続放電し、50時間経過後の特性は270℃～430℃の間ではほとんど、電極の差はないが1,000時間放電後の特性に

於いて300℃処理では25mV低下、435℃以上でも急激に低下している。これは370℃未満の処理ではポリテトラフルオロエチレンが粒子状にカーボンペーパーについているためぬれてくるのが早いためであり、435℃で処理したものがポリテトラフルオロエチレンの酸化点に近いため一部もろくなっているためと考えられる。

〔発明の効果〕

本発明によれば、基材に含浸したポリテトラフルオロエチレンを370℃～430℃と高い温度で処理するので、ポリテトラフルオロエチレンの溶融粘度が増すことにより、粒子が互に融着して連続した被膜になるので、基材であるカーボンペーパー繊維の回り及び、繊維と繊維の交差するところなどへ、薄くかつ均一に塗布することができるので基材全面が均一な撥水性の効果がある。

処理温度を370℃～430℃にするということはポリテトラフルオロエチレンの比重が増すので、基材における強度も増加する。

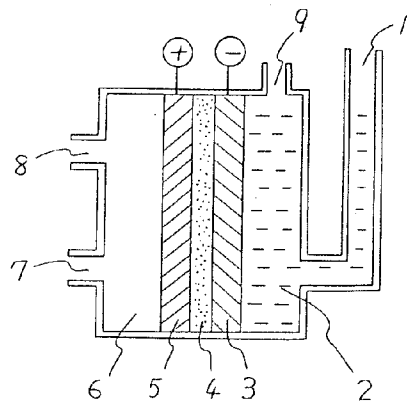
図面の簡単な説明

第1図はメタノール・空気燃料電池の単セル構成図、第2図は空気極の断面図、第3図は80mA/cm²放電の経時変化を示す線図、第4図処理温度のちがいにおける空気極の経時特性線図である。
1…メタノール供給口、2…アノライト室、3…燃料極、4…マトリックス、5…空気極。

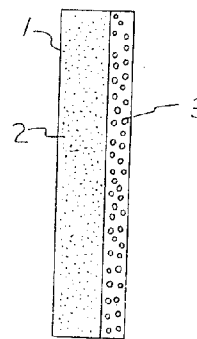
代理人 弁理士 高橋明夫



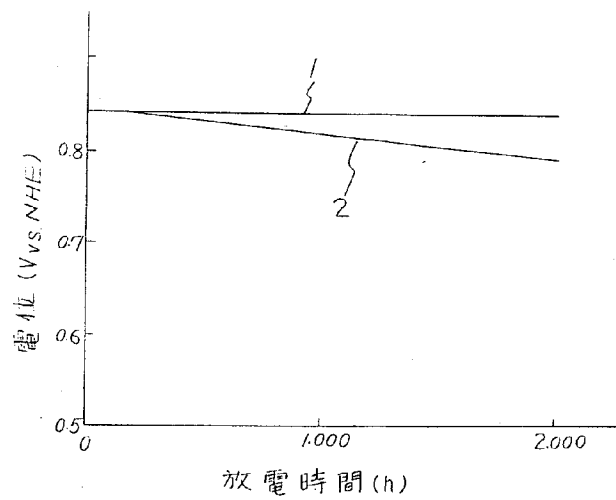
第1図



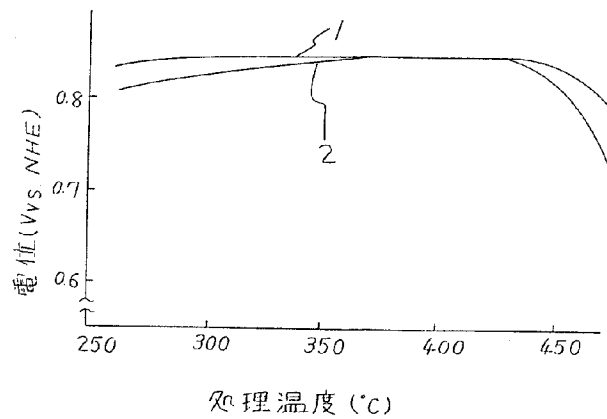
第2図



第3図



第4図



第1頁の続き

⑫発明者 加茂友一
日立市幸町3丁目1番1号株式
会社日立製作所日立研究所内

⑬発明者 田村弘毅
日立市幸町3丁目1番1号株式
会社日立製作所日立研究所内

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-209277

(43)Date of publication of application : 27.11.1984

(51)Int.Cl.

H01M 8/02

(21)Application number : 58-082705

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 13.05.1983

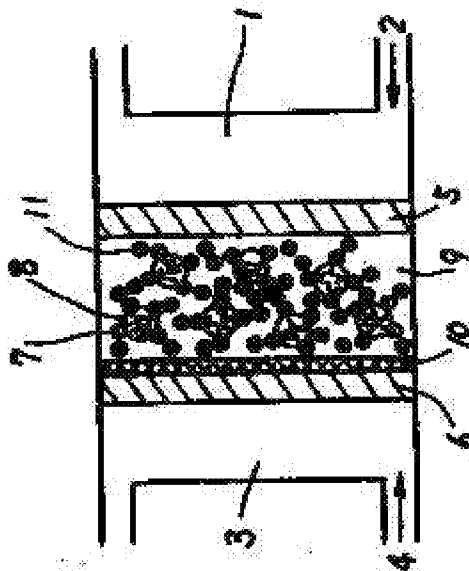
(72)Inventor : OHARA SHUICHI
KANESHIRO TOKUYUKI
TSUKUI TSUTOMU
SHIMIZU TOSHIO

(54) FUEL CELL

(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent or decrease leakage or flow out of electrolyte by using particles of organic high molecule compound comprising hydrophobic nucleus and surface layer covering the nucleus and having ion group as electrolyte placing between a fuel electrode and an oxidizing agent electrode.

CONSTITUTION: Particles 8 of organic high molecule compound comprising hydrophobic nucleus and surface layer covering the nucleus and having ion group 7 is used as electrolyte placing between a fuel electrode 5 and an oxidizing agent electrode 6. For example, particles of copolymer of styrene and styrene sulfonic acid in which sulfonic acid group is distributed on the surface is used as an electrode of methanol fuel cell. The particle is synthesized in such a way that distilled water, styrene as hydrophobic monomer, and sodium styrene sulfonate as ionic monomer are mixed and potassium persulfate as polymerization initiator are added to the mixture and they are stirred in a high speed under a nitrogen atmosphere to polymerize them.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of

rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—209277

⑤ Int. Cl.³
H 01 M 8/02

識別記号

庁内整理番号
M 7268—5H

④ 公開 昭和59年(1984)11月27日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ 燃料電池

① 特 願 昭58—82705

② 出 願 昭58(1983)5月13日

⑦ 発 明 者 大原周一
日立市幸町3丁目1番1号株式
会社日立製作所日立研究所内⑧ 発 明 者 金城徳幸
日立市幸町3丁目1番1号株式
会社日立製作所日立研究所内

⑨ 発 明 者 津久井勤

日立市幸町3丁目1番1号株式
会社日立製作所日立研究所内

⑩ 発 明 者 清水利男

日立市幸町3丁目1番1号株式
会社日立製作所日立研究所内⑪ 出 願 人 株式会社日立製作所
東京都千代田区神田駿河台4丁
目6番地

⑫ 代 理 人 弁理士 高橋明夫 外3名

明 細 書

発明の名称 燃料電池

特許請求の範囲

1. 電解質をはさんで対向する燃料極及び酸化剤極との間で電気化学的反應を生起させて電気エネルギーを直接取り出す燃料電池において、前記電解質が疎水性の核と、該核を覆いかつイオン基を有する表面層とから成る有機高分子化合物の粒子であることを特徴とする燃料電池。

2. 特許請求の範囲第1項記載の燃料電池において、前記粒子がラテックス粒子であることを特徴とする燃料電池。

3. 特許請求の範囲第1項または第2項記載の燃料電池において、前記ラテックス粒子が疎水性モノマとイオン性モノマの共重合体の粒子であることを特徴とする燃料電池。

4. 特許請求の範囲第1項記載の燃料電池において、前記粒子の表面層がイオン性高分子であり、かつ該イオン性高分子が疎水性の核にグラフトしていることを特徴とする燃料電池。

(1)

5. 特許請求の範囲第4項記載の燃料電池において、前記核がラテックス粒子であることを特徴とする燃料電池。

6. 特許請求の範囲第1～5項のいずれか1項に記載の燃料電池において、前記粒子が橋かけされた有機高分子化合物であることを特徴とする燃料電池。

発明の詳細な説明

〔発明の利用分野〕

本発明は燃料電池に係り、特に水素などのガス状燃料あるいはメタノールなどの液体燃料と酸素、空気などのガス状酸化剤あるいは過酸化水素水などの液体酸化剤を用いた燃料電池に好適な不均質系の新しいタイプの有機電解質を用いた燃料電池に関する。

〔発明の背景〕

燃料電池は燃料と酸化剤とを電気化学的に反応させて生じるエネルギーを直接電気エネルギーとして取り出すもので、電力用発電設備や航空宇宙機器、無人施設、無線機、自動車、家庭電気器具

(2)

などの電源として検討され、その一部は実用化もされている。

主な燃料電池には、約500～700℃の温度で運転される熔融炭酸塩電解質型燃料電池、200℃近辺の温度で運転されるりん酸電解質型燃料電池、室温ないし約100℃以下の温度で運転されるアルカリ電解液型燃料電池または酸性電解液型燃料電池などがある。

一般に、アルカリ電解液型燃料電池の電解液には水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの水溶液が用いられ、酸性電解液型燃料電池の電解液には希硫酸が用いられている。その理由は、低温におけるイオン伝導度の高い電解液としては上記のような強電解質の水溶液が最も使い易いからである。

しかし、これらの強電解質の水溶液は腐食性が強く、電池の構成材料に制限があり、さらにこのような電解液が電池外に漏れないように充分注意する必要がある。電解液の漏れ対策は簡単なものではなく、従来より種々の対策が施されている。

(3)

〔発明の概要〕

本発明は、多孔質の燃料極または酸化剤極を通過し得ない電解質を用いれば、従来の燃料電池における電解質の漏れや流出を防止できるという着想に基づいている。本発明者らは上記効果を有する電解質として、表面にイオン基が化学結合した有機高分子化合物の微粒子を用い、メタノール燃料電池に適用したところ、予想を上回る効果が確認された。

通常、このような微粒子はラテックス（乳濁液）として得られるが、ラテックスに限定されるものではない。また、そのような微粒子は天然には主として天然ラテックスとして存在しているが、人工的には水媒体中でイオン性モノマと水に難溶な疎水性モノマとを共重合することによつて、あるいは疎水性モノマを乳化重合または懸濁重合し、生成した疎水性ポリマ粒子の表面にイオン性モノマをグラフト重合またはイオン性ポリマをグラフトする方法、前記疎水性ポリマ粒子の表面をスルホン化処理したり、4級アンモニウム化処理した

(5)

また、電解液は電解質の水溶液であるため、本来電解液室内に溜まるべき電解質が燃料または酸化剤との間の濃度勾配による希釈効果によつて、多孔質の燃料極または酸化剤極を通つて燃料室あるいは酸化剤室に流出する現象が起こる。この現象の防止対策として、液体燃料を使用した燃料電池の場合には燃料室に電解液で希釈した燃料混合物を供給し、電解液と燃料混合物中の電解質の濃度差を小さくして電解液室から燃料室への電解質の流出を少なくしている。しかし、電解液で燃料を希釈するこの対策は電池本来の機能としては不必要な対策であり、且つ燃料の濃度もそれだけ低くなつて効率が悪くなる。そのほか、電解液に無機粉末を混合してペースト状にした対策例もあるが、電解質が本質的に燃料極または酸化剤極を通過し得るものである以上、根本的な対策にはなっていない。

〔発明の目的〕

本発明の目的は、電解質の漏れや流出を防止あるいは減少させた燃料電池を提供することにある。

(4)

りする方法などで合成できる。

なお、これらの粒子の粒径は特に限定されるものではないが、多孔質の燃料極または酸化剤極を通過しない限り、粒径の小さい粒子を用いた方が粒子の単位重量あたりの表面積が増大し、イオン濃度換言すればイオン電導度が高くなつて電解質として好ましくなる。同じ理由で粒子表面のイオン基密度も高い方が好ましい。

粒子表面のイオン基としては、酸性電解液型燃料電池では水中での電離度の高い、言い換えればイオン電導度の高い強酸性のイオン基が好ましく、具体的にはスルホン酸基、硫酸エステル基、ホスホン酸基、リン酸エステル基などがある。アルカリ電解液型燃料電池では同じ理由で強アルカリ性のイオン基が好ましく、具体的にはトリメチルアンモニウム基のような4級アンモニウム基、トリフェニルホスホニウム基のような4級ホスホニウム基などがある。

粒子の核となる疎水性ポリマには、スチレン、酢酸ビニル、アクリロニトリル、メタクリル酸メ

(6)

チル等の疎水性ビニルモノマ、エチレン、プロピレン等のオレフィン系モノマ、ブタジエン、イソブレン、クロロブレン等のジエン系モノマなどのホモポリマあるいは上記モノマ等の2種以上からなるコポリマがある。また、これらのポリマを橋かけすると疎水性、粒子の機械的強度、耐熱性などの特性が増加して好ましくなる。橋かけ剤としてはジビニルベンゼンなどの多官能性化合物が用いられる。

本発明の燃料電池の構造は特に限定されるものではないが、メタノール燃料電池を例にとつて説明すると以下ようになる。第1図は本発明による燃料電池の原理を示す概略図であり、燃料室1にはメタノールなどの燃料2が、酸化剤室3には酸素、空気などの酸化剤4が供給される。燃料極5と酸化剤極6との間には表面にイオン基7が化学結合した有機高分子化合物の微粒子8を含む電解質層9と隔膜10が設けられている。粒子表面のイオン基は水の存在下で対イオン11を解離する。この対イオンは電池反応に伴つて電解質内を

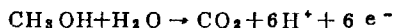
(7)

空気燃料電池の単セルの構成を示す斜視図である。この単セルは空気室を形成しかつ集電体を兼ねるグラフアイト製のセパレータ12、そのセパレータに隣接して空気極13、次いでイオン交換膜14、メタノール極17に担持された電解質層15、電解質保持枠16に固定されたメタノール極17、メタノールタンク18から毛細管作用で燃料室にメタノールを供給するための繊維質の吸い上げ材19、及び燃料室を構成しかつ集電体を兼ねるグラフアイト製のセパレータ20を順次重ねて構成されている。セパレータ12には溝21を形成して空気通路としている。電解質をペースト状にするとメタノール極等に担持するのが容易になる。電解質をペースト状にするには表面にイオン基が化学結合した有機高分子化合物の微粒子の水分散液中の微粒子の濃度を濃くするか、前記微粒子の水分散液に増稠剤として炭化けい素微粉末やシリカ微粉末等の絶縁性無機微粉末か或いはイオン交換樹脂微粉末等の有機微粉末を混合すればよい。このようなペースト状の電解質を前述の

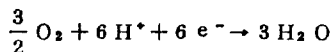
(9)

移動し、酸化剤極で消費されるが、同種のイオンが燃料極で発生し、補充される。対イオン11は具体的には、酸性電解質の場合には水素イオンであり、アルカリ性電解質の場合には水酸イオンである。隔膜10は燃料2が燃料極5、電解質層9を通つて酸化剤極6に到達すると電池反応を起こさずに酸化または燃焼してしまい、燃料効率が低下するので、それを防止あるいは抑制するために設ける。隔膜10の位置は燃料極5と酸化剤極6の間であれば特に限定されない。この隔膜10としては、例えば酸性電解質の場合にはカチオン交換膜、アニオン性電解質の場合にはアニオン交換膜がある。電池反応はメタノール燃料電池では次の通りである。

メタノール極(負極)



酸化剤極(正極)



第2図は本発明の一実施例によるメタノール・

(8)

ような枠体の付いたメタノール極の対向面及び／または燃料極の対向面、イオン交換膜の片面または両面に塗布すれば容易に薄型の電解質構造体を作製することができる。また、本発明において燃料タンクから燃料室へのメタノールあるいはメタノールと水の混合物の供給を毛細管作用を利用した繊維質の吸い上げ材で行うようにすれば、従来のメタノール電池のように燃料と電解質の混合物(アノライトと言う)の供給、循環を行わせるポンプなどの補機をなくすることができる。従つて電池の構造が簡単になるほか、動力が不要になるのでエネルギーの利用効率も高まる。従来の希硫酸電解液型燃料電池では電解液室内の硫酸が多孔質の燃料極を通過し、燃料室内に流出して希釈されるのを防止するために燃料に多量の希硫酸(50~70体積%)を混合しなければならなかつた。このため、アノライト中のメタノール濃度が著しく低くなり、燃料として必要なメタノールを供給するのに第2図のような吸い上げ材方式を採用するのは困難であつた。しかし、本発明では電解質

(10)

が粒子状であるので多孔質の燃料極を通過せず、故に電解質が希釈されることがないので燃料をアノライトにする必要がない。従つて、メタノール単独または反応に必要な少量の水を添加したメタノールを燃料として使用できるので、吸い上げ材方式でも充分なメタノールが供給できる。

なお第2図において、矢印Aは空気の流れ、Bは電池反応によつて生じる水蒸気及び空気の流れ、Cは燃料の流れ、Dは電池反応によつて生じる炭酸ガスの流れ、Eは電池から放出される炭酸ガスの流れである。

第3図は第2図に示した単セルを積層して構成した燃料電池の一実施例の外観を示す斜視図である。単セルの起電力が0.6Vであれば、20個の単セルを直列に接続すると起電力12Vの燃料電池が構成される。第3図において第2図と同じ符号は同じものを意味する。積層された多数のセルは電池ケース22に納められ、正の端子23及び負の端子24がとりつけられる。燃料はポート25からタンク26に補給される。

(11)

ペースト状の電解質を得た。このペースト状の電解質をメタノール極17とイオン交換膜14としてのカチオン交換膜の間の電解質保持枠16内に介在させて燃料電池の単セルを得た。この単セルの電流(I)-電圧(V)特性を第4図に示した。

このように電解質を粒状とすることによつて電解質の電解質層からの流出がなくなつたので取扱いが容易になつたとともに、長時間運転しても電池出力の低下が起らなくなつた。さらに、電解質の燃料室への流出がなくなつたので燃料に電解質を混入させる必要がなくなり、その結果、第3図に示した積層電池において燃料のみの供給のため電極間の短絡がなくなり、また燃料供給用のポンプが必要になり、電池出力、燃料効率が向上したとともに、燃料供給構造が簡単になつた。

実施例2

実施例1で得られた電解質粒子の水分散液を濃縮して、ペースト状の電解質を得た。このペースト状の電解質を実施例1と同様にして第2図のようなメタノール燃料電池の電解質として利用した。

(13)

〔発明の実施例〕

以下、本発明の実施例について説明する。

実施例1

第2図に示すようなメタノールを燃料とする燃料電池の電解質として、粒子の表面にスルホン酸基の多くが分布するスチレンとスチレンスルホン酸の共重合体の粒子を用いた。粒子は蒸留水300部と疎水性モノマとしてスチレン50部、イオン性モノマとしてスチレンスルホン酸ナトリウム20部の混合物に重合開始剤として過硫酸カリウム0.8部を加え、窒素雰囲気下、温度60℃で10時間高速攪拌しながら共重合反応を行つて合成した。この反応において、イオン性モノマは界面活性剤としても働くので、通常の乳化重合と同じように良好なラテックス粒子が生成した。その後、酸型のカチオン交換樹脂で処理して、粒子表面のスルホン酸基の対イオンをナトリウムイオンから水素イオンに交換した。このようにして得られた電解質粒子の水分散液に増稠剤として適量量のシリコンカーバイドの微粉末を添加、混練して、

(12)

電解質粒子の濃度が高いので電池出力が増加し、第5図に示したような良好な電流-電圧特性を示した。また、増稠剤を添加していなくとも電解質は粒状であるのでその流出はなく、実施例1と同様な効果も有していた。

実施例3

第2図に示すようなメタノール燃料電池の電解質として、粒子の内部が橋かけされ、表面にスルホン酸基を有する有機高分子化合物の粒子を用いた。粒子は蒸留水300部と疎水性モノマとしてスチレン30部、イオン性モノマとしてスチレンスルホン酸ナトリウム20部、橋かけ剤としてジビニルベンゼン1.3部の混合物に重合開始剤として過硫酸カリウム0.8部を加え、窒素雰囲気下、温度600℃で10時間高速攪拌しながら共重合反応を行つて合成した。この場合にも、イオン性モノマが界面活性剤として働いているので、通常の乳化重合と同じように良好なラテックス粒子が生成した。その後、酸型のカチオン交換樹脂で処理して、粒子表面のスルホン酸基の対イオンをナ

(14)

トリウムイオンから水素イオンに交換した。このようにして得られた電解質粒子の水分散液を濃縮してペースト状の電解質を得た。このペースト状の電解質を実施例1と同様にして第2図のようなメタノール燃料電池の電解質として使用した。

電解質粒子の内部を橋かけすると、粒子が水に膨潤しにくくなり、粒子内部の疎水性が増すので内部橋かけしない場合に比べてスルホン酸基の濃度を高くしても粒子性を保つことができる。従つて、電解質中の水素イオン濃度が高いので、第6図に示したように良好な電流-電圧特性を示した。また、粒子内部を橋かけしたことにより粒子の機械的強度が増すとともに粒子の耐熱性が向上し、粒子同士が融着して粒子の表面積が減少するような現象が起りにくくなつた。さらに、この電解質は粒状であるので、燃料室等への流出はなく、実施例1と同様な効果も有していた。

実施例4

第2図に示すようなメタノール燃料電池の電解質として、疎水性粒子の表面にポリスチレンスル

(15)

してペースト状の電解質を得た。このペースト状の電解質を実施例1と同様にして第2図のようなメタノール燃料電池の電解質として使用した。

本実施例の電解質粒子は、粒子の表面にイオン性ポリマがグラフトしているので粒子表面のイオン密度が高く、従つて電解質中の水素イオン濃度が高くなり、第7図に示したように良好な電流-電圧特性を示した。また、この電解質も粒状であるので、電解質の流出はなく、実施例1と同様な効果も有していた。

〔発明の効果〕

以上の実施例では、メタノール・空気燃料電池について説明してきたが、本発明はこれに限られるものではなく、他の燃料、酸化剤を使用する燃料電池にも適用できる。また、電解質としてペースト状の電解質を用いているが、電解質粒子の単なる水分散液を用いても、電解質の漏れや流出を防止できるという本発明の基本的な目的は達成される。

本発明によれば電解質の電解液室からの流出を

(17)

ホン酸がグラフトしている粒子を用いた。粒子は次のようにして合成した。蒸留水300部と疎水性モノマとしてスチレン50部、橋かけ剤としてジビニルベンゼン2部、グラフト点を与えるモノマとして2-ヒドロキシエチルメタクリレート6部の混合物に重合開始剤として過硫酸カリウム0.5部と亜硫酸水素ナトリウム0.5部を添加し、窒素雰囲気下、温度40℃で10時間高速攪拌しながら共重合反応を行つた。その結果、通常のラテックスほどは分散安定性が良好ではないが、共重合体の微粒子が分散した液が得られた。この微粒子の水分散液に、さらにグラフトモノマとしてスチレンスルホン酸ナトリウム50部、グラフト重合開始剤として硝酸第2セリウムアンモニウム9部を添加して、窒素雰囲気下、温度50℃で8時間高速攪拌してグラフト重合を行つた。その後、酸型のカチオン交換樹脂で処理して、粒子表面のグラフトポリスチレンスルホン酸の対イオンをナトリウムイオンから水素イオンに変換した。このようにして得られた電解質粒子の水分散液を濃縮

(16)

防止できるので、電池特性に対する長期安定性が得られる。また、電解質の電池外部への漏れに対しても防止効果が一段と向上しているので、特に移動用電源や振動のある場所で使用する電池或は家庭用電源として取扱いが容易となり、好適な電源となり得る。さらに、電解質の燃料室への流出が防止できるので、燃料に電解液を混入させる必要がなくなり、その結果、燃料による電極間短絡を防止できるとともに、ポンプなしで燃料を燃料室に供給することが可能になり、効率の向上、構造の簡易化をはかることができる。

図面の簡単な説明

第1図は本発明の燃料電池の原理を説明するための概略図、第2図は本発明による燃料電池の単セルの構成を示す一部破断斜視図、第3図は単セルを直列に接続して構成した燃料電池の構造を示す斜視図、第4図から第7図は本発明の実施例による燃料電池の単セルの電流-電圧特性を示すグラフである。

1…燃料室、2…燃料、3…酸化剤室、4…酸化

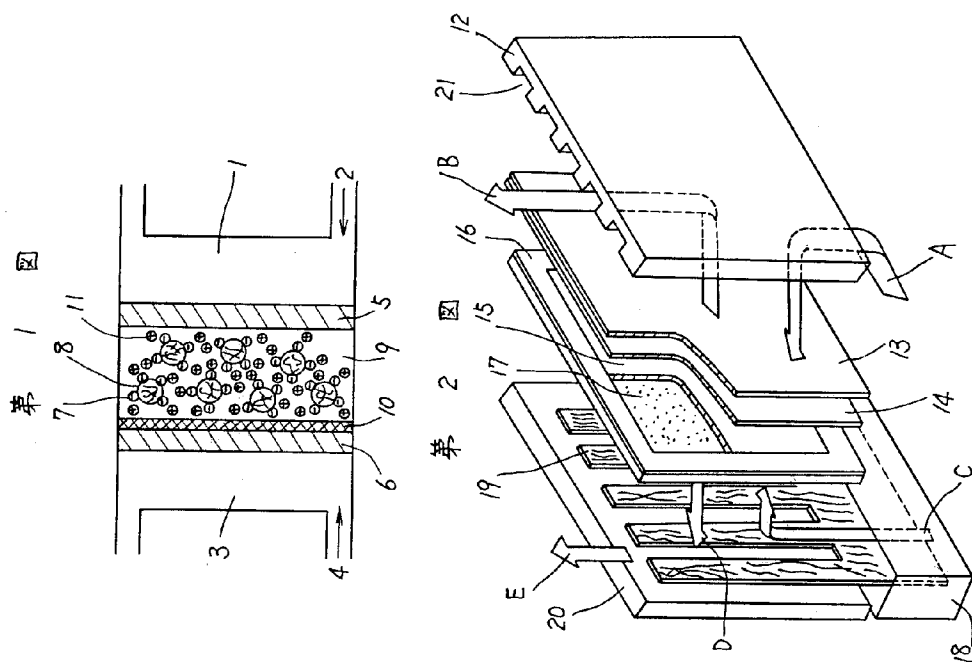
(18)

剤、5…燃料極、6…酸化剤極、7…イオン基、
 8…電解質粒子、11…対イオン、13…空気極、
 15…電解質層、17…メタノール極。

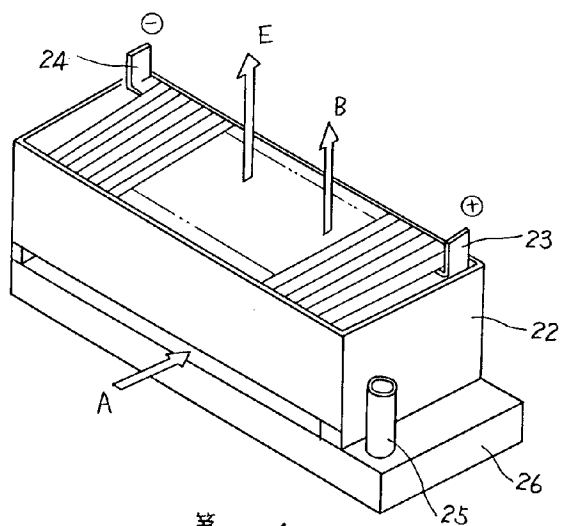
代理人 弁理士 高橋明夫



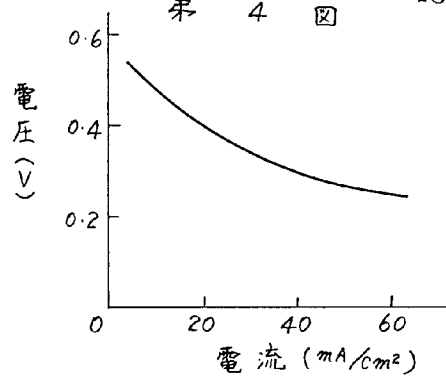
(19)



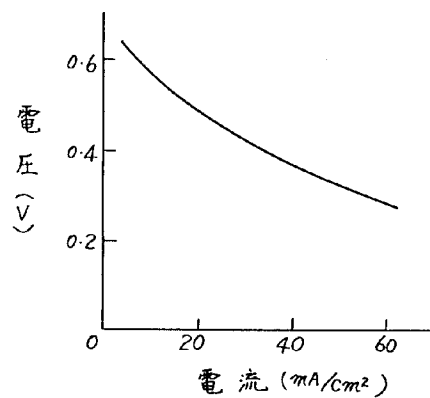
第 3 図



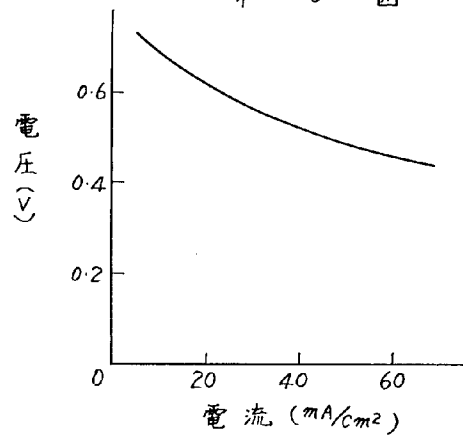
第 4 図



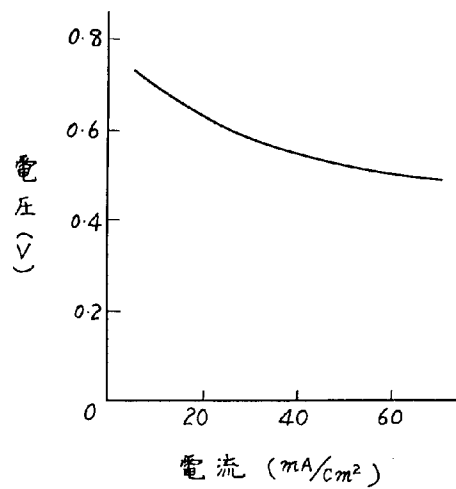
第 5 図



第 6 図



第 7 図



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-023977

(43)Date of publication of application : 06.02.1985

(51)Int.Cl.

H01M 8/06

(21)Application number : 58-131025

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 20.07.1983

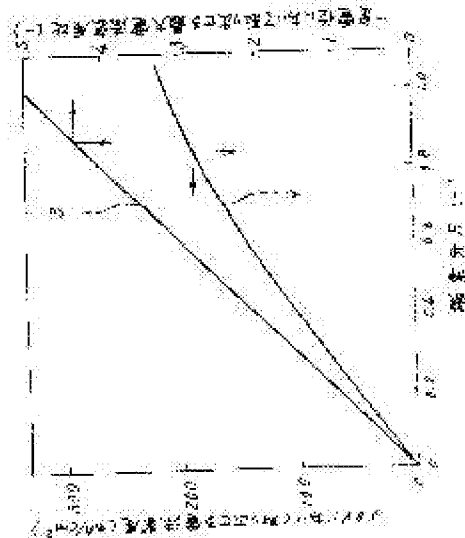
(72)Inventor : TAKEUCHI SEIJI
IWAMOTO KAZUO
KAWANA HIDEJIRO
KUMAGAI TERUO
HORIZA TATSUO
KITAMI NORIKO
KAMO YUICHI
TAMURA KOKI

(54) FUEL CELL

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the performance of a methanol fuel cell in which air is used as an oxidant by increasing the partial pressure of oxygen in the air by installing a gas-separating film on the side from which the air is supplied.

CONSTITUTION: After kneaded mixture consisting of an electrode catalyst containing 15wt% of platinum, polytetrafluoroethylene used as a water repellent agent and water is applied to a carbon paper consisting of a conductive porous base member by a wet reducing method using acetylene black as the carrier, this is then sintered in air to obtain an air electrode. Current density ratios obtained by this air electrode for an air-electrode electric potential of 0.8V, as indicated by curve 4 in the figure, attained lower levels than those for an ideal curve. However, when oxygenated air containing about 35% oxygen is supplied using an oxygenated film, a current density of 75mA/cm² can be realized at 0.8V. This level is a great improvement as indicated by curve 3 in the figure. Polyoxyphenylene, ethyl cellulose or a similar substance can be used for the gas-separating film.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報 (A)

昭60—23977

⑤ Int. Cl.⁴
H 01 M 8/06

識別記号

庁内整理番号
R 7268—5H④ 公開 昭和60年(1985)2月6日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 燃料電池

① 特 願 昭58—131025

② 出 願 昭58(1983)7月20日

⑦ 発 明 者 武内 静士

日立市幸町3丁目1番1号株式
会社日立製作所日立研究所内

⑧ 発 明 者 岩本一男

日立市幸町3丁目1番1号株式
会社日立製作所日立研究所内

⑨ 発 明 者 川名秀治郎

日立市幸町3丁目1番1号株式
会社日立製作所日立研究所内

⑩ 発 明 者 熊谷輝夫

⑬ 発 明 者

日立市幸町3丁目1番1号株式
会社日立製作所日立研究所内

堀場達雄

日立市幸町3丁目1番1号株式
会社日立製作所日立研究所内

⑭ 発 明 者

北見訓子

日立市幸町3丁目1番1号株式
会社日立製作所日立研究所内

⑮ 出 願 人

株式会社日立製作所
東京都千代田区神田駿河台4丁
目6番地⑯ 代 理 人 弁理士 高橋明夫 外3名
最終頁に続く

明 細 書

発明の名称 燃料電池

特許請求の範囲

1. 燃料と酸化剤を用い、電極及び電解質にて構成される電池において、酸化剤ガス入口に気体分離膜を用いることを特徴とする燃料電池。
2. 特許請求の範囲第1項において、燃料として気体或いは液体、酸化剤として空気を用いることを特徴とする燃料電池。
3. 特許請求の範囲第1項において、電極は導電性多孔質基材、電極触媒、撥水及び結着剤から成ることを特徴とする燃料電池。
4. 特許請求の範囲第1項において、電解質は酸性或いはアルカリ性電解液又はこれらを含浸したマトリックスであることを特徴とする燃料電池。
5. 特許請求の範囲第1項において、気体分離膜は酸素富化膜であることを特徴とする燃料電池。
6. 特許請求の範囲第2項において、気体燃料として水素ガス、天然ガス、水蒸気改質ガス、液体燃料としてヒドラジン及びメタノールを用いたこ

とを特徴とする燃料電池。

7. 特許請求の範囲第3項において、導電性多孔質基材は、炭素材料で構成されたカーボンペーパー、カーボン多孔質板であることを特徴とする燃料電池。

8. 特許請求の範囲第3項において、電極触媒は導電性微粉末に活性金属を担持して成ることを特徴とする燃料電池。

9. 特許請求の範囲第3項において、撥水及び結着剤はポリフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリスレン、ポリプロピレン及びポリメチルメタクリレートであることを特徴とする燃料電池。

10. 特許請求の範囲第4項において電解質はリン酸、硫酸、トリフルオロメタンスルホン酸或いは苛性アルカリ、又マトリックスはイオン交換性を有する非導電性材料であることを特徴とする燃料電池。

11. 特許請求の範囲第8項において、導電性微粉末はグラファイト、フアーネスブラック、活性炭、タングステンカーバイド及びタングステンブロン

ズであることを特徴とする燃料電池。

12. 特許請求の範囲第8項において、活性金属は周期律表第8族と第1族bのうち少なくとも1種であることを特徴とする燃料電池。

13. 特許請求の範囲第10項において、マトリックスはイオン交換膜であることを特徴とする燃料電池。

発明の詳細な説明

〔発明の利用分野〕

本発明は、メタノール-空気酸性電解液型燃料電池に係り、特に家電用電源に用いる全姿勢型燃料電池の酸化剤である空気の供給側に酸素を富化する気体分離膜を配した燃料電池に関する。

〔発明の背景〕

従来の燃料電池に用いられてきた酸化剤ガスは、一般的に空気又は酸素が用いられていた。燃料電池において電池の効率を高めるためには、空気極の酸素分圧を上げればよいことが一般的に知られている。一般に、電池において酸素分圧を高めるためには、電池全体を高圧タンク中に設置し、燃

料と酸化剤の圧力バランスを保ちながら電池内の圧力を上げる方法で行っていた。この方法では、産業用或いは電力用といった大容量の燃料電池に対しては、適用が可能である。一方家電用等の小容量の燃料電池については、前述の方式による酸素分圧の増大は実用的ではなく、新しい方式を開発する必要がある。

メタノール燃料電池の場合には、燃料が液体であることから、空気中の酸素分圧を高める方法についての報告はみられない。

一方、気体分離膜に関しては、医療用や燃焼炉用に要求が高まり、前者についてはアメリカで実用化されており、40%酸素濃度の空気が毎分4~8ℓ得られている。

気体分離膜を用いて、40%酸素富化空気を得るためには、透過係数比(P_{O_2}/P_{N_2})が2.7以上でなければならない。この値を満足する膜素材としては、ポリ酸化フエニレン($P_{O_2}/P_{N_2}=4.3$)及びエチルセルロース($P_{O_2}/P_{N_2}=3.4$)膜等がある。

最近、選択気体分離膜の研究が盛んになり、酸素富化(分離)膜を用いて40%以上の酸素富化空気が得られるようになった。

本発明は、この酸素富化膜を燃料電池の酸化剤ガス(空気)側に設置して酸素富化空気を得、これにより電池性能の向上を図るものである。

〔発明の実施例〕

以下には、本発明の実施例について記述するが、本発明は、これらの実施例に何ら限定されるものではない。

実施例1

アセチレンブラック担体を用いて湿式還元法にて、白金を15wt%担持した電極触媒とポリフロロデンスパーション液(ダイキン工業製)と水の混練物を導電性多孔質基材であるカーボンペーパーに塗布したのち空气中、300℃-0.5h焼成して空気極を得た。

空気極中のポリテトラフルオロエチレン撥水剤添加量は、空気極触媒層に対し、20wt%である。また白金量は、 0.9 mg/cm^2 である。

以上、燃料電池の効率を上げるためには、酸素分圧を高くすれば良く、そのためには気体分離膜による酸素富化空気を酸化剤として用いることで目的を達成でき、多大の効果を上げることが可能となる。

〔発明の目的〕

本発明の目的は、メタノール燃料電池を家電用電源としての全姿勢型燃料電池に適用する1段階としてコスト低減につながる電池性能の向上に関する。すなわち、空気を酸化剤に用いるメタノール燃料電池において、空気供給側に気体分離膜を配する事により空気中の酸素分圧を高め、電池の性能を向上させることにある。

〔発明の概要〕

燃料電池の空気極の性能を高めるためには、酸化剤ガス中の酸素分圧を高くすればよいことが一般的に知られている。そのためには、電池全体を高圧化すれば目的は達成される。しかしながら家電用電となると、イニシャルコストや構造等の点で実用化が難しい。

この空気極は、 $60 \pm 3 \text{ mol/l H}_2\text{SO}_4$ 電解質中において、酸化剤ガスとして空気及び純酸素を通気したときの電流-電位特性を測定して、その性能を評価した。その測定結果を第1図に示す。

第1図に示したごとく、酸化剤ガスとして空気をを用いた場合、 60 mA/cm^2 の電流密度で 0.8 V vs NHE の電位を示した。また純酸素を酸化剤ガスとしたときには、同じ電流密度で 0.88 V の電位を示した。

このように、酸素分圧を $0.2 \sim 1.0$ とすることにより空気極の電位は、 60 mA/cm^2 の電流密度で約 80 mV 向上する。

実施例2

実施例1を作製した空気極を用いて、酸化剤ガスの酸素分圧をかえたとき、一定の空気極電位において取り出し得る電流密度を測定し、その結果を第2図に示した。空気極の測定において、酸化剤ガス中の酸素分圧をかえたとき、一定電位において取り出せる最大電流密度の比は、理想的には

第2図3に示したごとく、ほぼ酸素分圧に比例する。しかし実施例1での空気極を用いて測定してみると、 0.8 V の空気極電位において取り出せる電流密度比は、第2図4に示すごとく理想的傾きより低い値を示す。

この実測の値を用いた場合、酸素富化膜により 40% の酸素富化空気が得られたとすると、空気極電位を一定にしたとき、酸化剤ガスが空気をを用いたときに比べ約 2 倍の電流密度が取り出すことができ、空気極の性能は大幅に向上する。

実施例3

実施例1での空気極へ空気を酸素富化膜を介して約 35% の酸素富化空気として供給したところ、 0.8 V において取り出せた電流密度は、 75 mA/cm^2 であった。この値は、第2図3の曲線の値と良く一致した。

〔発明の効果〕

以上、空気を酸化剤として用いる燃料電池において酸素富化膜を用いて酸素富化空気とすることにより、空気極性能を向上させることができる結

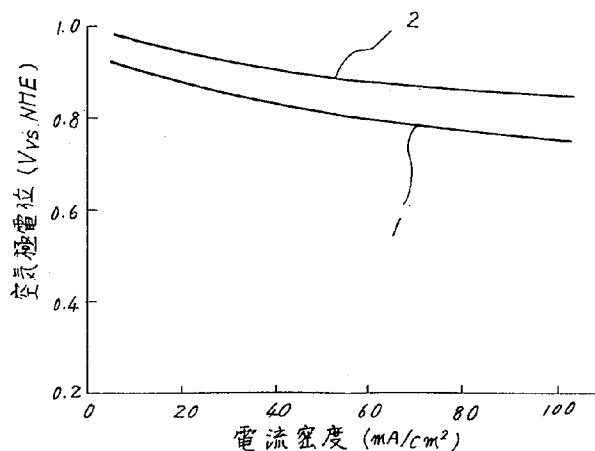
果、全姿勢型燃料電池の効率向上に多大の効果がある。

図面の簡単な説明

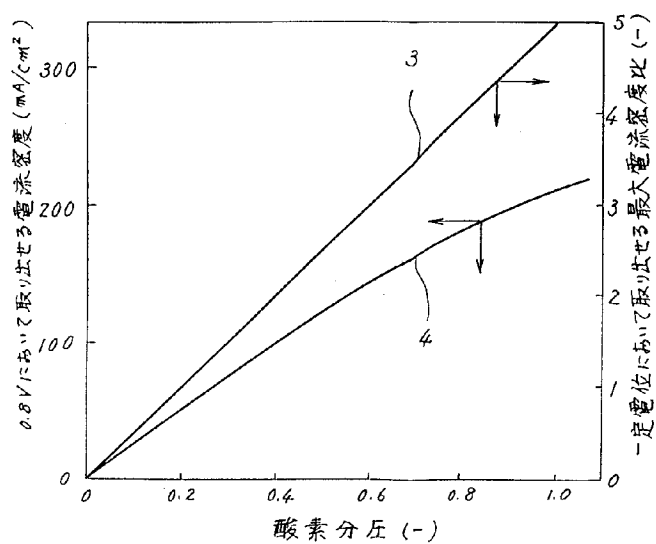
第1図は空気極の電流-電位特性図、第2図は酸化剤ガス中の酸素分圧に対する空気極電位一定において取り出せ得る電流密度比を示す図である。

代理人 弁理士 高橋明夫

第1図



第 2 図



第 1 頁の続き

⑫発明者 加茂友一

日立市幸町 3 丁目 1 番 1 号株式
会社日立製作所日立研究所内

⑬発明者 田村弘毅

日立市幸町 3 丁目 1 番 1 号株式
会社日立製作所日立研究所内

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-151969

(43)Date of publication of application : 10.08.1985

(51)Int.Cl.

H01M 4/90

(21)Application number : 59-007108

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 20.01.1984

(72)Inventor : KAWAMURA TAKESHI
OKAMOTO HIROSHI
KUDO TETSUICHI

(54) ELECTRODE CATALYST FOR FUEL CELL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a highly active electrode catalyst for a methanol fuel cell which contains only a minute quantity of platinum by causing a carbide catalyst containing tungsten and molybdenum to carry a platinum-ruthenium catalyst.

CONSTITUTION: A 5% KOH aqueous solution containing chloroplatinic acid and ruthenium chloride is prepared; 10ml of the solution contains 0.5~5mg of Pt and 0.25~2.5mg of Ru. After 10g of a carbide containing tungsten and molybdenum in an atomic ratio of 4:1 is added to 10ml of the above solution, 5ml of 10% aqueous formaldehyde solution is gradually dropped into the solution while stirring it to reduce Pt and Ru into metals which are then deposited on the carbide, thereby obtaining an electrode catalyst for a methanol fuel cell. As a result, due to the synergistic effect of the Pt-Ru catalyst and the carbide catalyst, a highly active catalyst can be obtained by using only a minute quantity of platinum.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-151969

⑪ Int.Cl.⁴
H 01 M 4/90識別記号 庁内整理番号
M-7623-5H

⑬ 公開 昭和60年(1985)8月10日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全2頁)

⑭ 発明の名称 燃料電池用電極触媒

⑮ 特 願 昭59-7108

⑯ 出 願 昭59(1984)1月20日

⑰ 発 明 者 川 村 剛 国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内

⑱ 発 明 者 岡 本 博 司 国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内

⑲ 発 明 者 工 藤 徹 一 国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内

⑳ 出 願 人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

㉑ 代 理 人 弁理士 高橋 明夫 外1名

明 細 書

発明の名称 燃料電池用電極触媒

特許請求の範囲

1. 白金、ルテニウム、タングステン、モリブデンおよび炭素よりなる燃料電池用電極触媒。

発明の詳細な説明

〔発明の利用分野〕

本発明は燃料電池触媒に係り、特にメタノール燃料電池のメタノール電極触媒に関する。

〔発明の背景〕

メタノール燃料電池の電極触媒として白金およびルテニウムからなる二元系触媒が優れた特性を示すことが知られている。この触媒は通常炭素粉末の表面に担持された状態で使用される。しかし、白金は希少な元素で高価なため、できるだけ少量の白金使用量で高い効果を持たせることが望ましい。

〔発明の目的〕

本発明の目的は、従来技術に比べ少量の白金使用量で、従来と同等もしくはそれ以上の活性を有

するメタノール電極触媒を提供することにある。

〔発明の概要〕

タングステンおよびモリブデンよりなる炭化物がそれ自体でメタノール電極触媒としての活性を有することは、特願昭56-185408号に述べられているが、発明者らは上記炭化物触媒に白金-ルテニウム触媒を担持することによりそれぞれの触媒が有する活性の和よりさらに高い活性を有する触媒が得られることを見いだした。

〔発明の実施例〕

以下、本発明を実施例により説明する。

塩化白金酸および塩化ルテニウムを含む5% KOH水溶液を2種用意した。1つは溶液1ml中に5mgのPtと2.5mgのRuを含み(溶液A)、他は溶液1ml中に0.5mgのPtと0.25mgのRuを含む(溶液B)ものである。

タングステンとモリブデンとを原子比で4:1の割合で含む炭化物10gをそれぞれ上記溶液10ml中に加え攪拌しながら10%ホルムアルデヒド水溶液を5ml徐々に滴下した。これにより、

溶液中のPtおよびRuは金属状態に還元され炭化物表面に担持された。溶液AおよびBを用いてPtとRuを担持した炭化物をそれぞれ触媒(A)触媒(B)と呼ぶ。PtおよびRuの担持率は炭化物1gあたり触媒Aで5mg Pt+2.5mg Ru触媒Bで0.5mg Pt+0.25mg Ruであった。

上記2種の触媒2gを10cm²の大きさのタンタル銅に塗布して電極とし1M硫酸+4Mメタノール溶液中で0.5V(対水素電極)の電位でメタノール電解酸化に対する触媒活性を調べた結果を参考例とともに第1表に示す。

参考例は本発明の効果を明らかにするための従来技術による触媒の活性を示したもので、触媒(C)および(D)は炭素粉末にPtおよびRuを本実施例と同等の方法で担持したもの、触媒(E)は本実施例に用いた炭化物のみのものである。

第 1 表

触 媒	電極1cm ² あたりの成分量(mg)				メタノール酸化 電流密度(mA/cm ²)
	Pt	Ru	炭化物	炭素粉末	
本実施例	A	0.5	200	0	120
	B	0.1	200	0	20
参 考 例	C	0.5	0	10	40
	D	0.1	0	10	4
	E	0	200	0	2

第1表で示したように本発明によれば、Pt-Ru触媒と炭化物触媒との相乗効果が認められそれぞれ単独で用いる場合と比べはるかに高い活性が得られる。

〔発明の効果〕

本発明によれば、微量の白金量で高活性な触媒を得ることができ、その工業的価値は極めて高い。

代理人弁理士 高橋 明 夫

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-165062

(43)Date of publication of application : 28.08.1985

(51)Int.Cl.

H01M 8/02

(21)Application number : 59-020554

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 07.02.1984

(72)Inventor : TSUKUI TSUTOMU

SHIMIZU TOSHIO

SATO TAKANORI

DOI RYOTA

YAMAGUCHI MOTOO

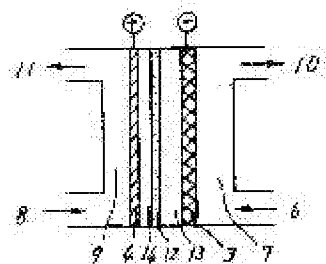
(54) FUEL CELL

(57)Abstract:

PURPOSE: To increase the performance and the life of a fuel cell by dividing an electrolyte chamber into two parts by means of an ion exchange membrane and installing a highly flowable electrolyte in the oxidant-electrode-side electrolyte chamber and a little flowable electrolyte in the fuel-electrode-side electrolyte chamber.

CONSTITUTION: In a fuel cell where methanol is used as a liquid fuel, the electrode is made by packing a porous carbon base with a platinum system catalyst carried by a carbon powder. A fuel and an oxidant electrode 3 and 4 have almost the same structure. A cation exchange membrane containing a strongly acidic sulfonic acid group is used as a diaphragm 12.

Between the diaphragm 12 and the fuel electrode 3, an electrolyte 13 is interposed which is a pasty material prepared by kneading pulverized silicone carbide treated with a binding agent with a polystyrene sulfonate having a molecular weight of about 100,000 in a ratio of about 1 to 1 before the mixture is crushed and kneaded with an acid solution. Between the diaphragm 12 and the oxidant electrode 4, an electrolyte 14 is interposed which consists of an aqueous solution of a polystyrene sulfonate having a molecular weight of about 10,000.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-165062

⑬ Int.Cl.⁴

H 01 M 8/02

識別記号

庁内整理番号

Z-7623-5H

⑭ 公開 昭和60年(1985)8月28日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 燃料電池

⑯ 特 願 昭59-20554

⑰ 出 願 昭59(1984)2月7日

⑱ 発 明 者 津 久 井 勤 日立市幸町3丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

⑲ 発 明 者 清 水 利 男 日立市幸町3丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

⑲ 発 明 者 佐 藤 隆 徳 日立市幸町3丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

⑲ 発 明 者 土 井 良 太 日立市幸町3丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

⑳ 出 願 人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

㉑ 代 理 人 弁理士 鶴 沼 辰之 外1名

最終頁に続く

明 細 書

発明の名称 燃料電池

特許請求の範囲

1. 酸化剤極と燃料極との間に電解質室を配置するとともに電解質室内をイオン交換膜を介して2つに区画した単位電池を一個以上積層した燃料電池において、前記電解質内の燃料極側の区画部に収納される第1の電解質の流動性を、前記電解質内の酸化剤極側の区画部に収納される第2電解質の流動性よりも小さくしたことを特徴とする燃料電池。

2. 特許請求の範囲第1項において、前記第1の電解質の分子サイズを第2の電解質の分子サイズよりも大きくしたことを特徴とする燃料電池。

3. 特許請求の範囲第2項において、前記第1の電解質および第2の電解質がいずれも有機電解質であつて、第1の電解質の分子量が第2の電解質の分子量よりも大きいことを特徴とする燃料電池。

4. 特許請求の範囲第1項において、第1の電解質および第2の電解質がいずれもほぼ同等の分子

量の有機電解質であつて、第1の電解質が架橋高分子有機電解質であることを特徴とする燃料電池。

5. 特許請求の範囲第1項において、第1の電解質および第2の電解質のいずれもがほぼ同等の分子量の有機電解質であつて、第1の電解質が前記分子量の有機電解質と微粉末と結着剤とからなるペーストであることを特徴とする燃料電池。

6. 特許請求の範囲第3項において、第2の電解質がスルホン酸基を付加した高分子酸のモノマー又は10万以下の分子量のポリマーであることを特徴とする燃料電池。

7. 特許請求の範囲第3項において、第1の電解質がスルホン酸基を付加した高分子酸であつて、分子量が1万以上又はその架橋生成物であることを特徴とする燃料電池。

8. 特許請求の範囲第1項乃至第7項のいずれかにおいて、前記イオン交換膜が、スルホン酸基を付加した陽イオン交換膜であることを特徴とする燃料電池。

発明の詳細な説明

〔発明の利用分野〕

本発明は燃料電池に係り、特に電解質室の構成を改良し、電池性能の向上と長寿命化を図つた燃料電池に関する。

〔発明の背景〕

電気化学反応にもとづく燃料電池の単位電池1の原理図を第1図に示す。第1図に示すように、電極2は燃料極3と酸化剤極4からなり、この両電極間に電解質室5を構成している。

燃料極3に隣接して燃料6が送られる燃料室7が配置され、酸化剤極4に隣接して酸化剤8が送られる酸化剤室9が配置されている。燃料6としては、メタノールやホルマリン等の液体が用いられる。酸化剤8としては酸素あるいは酸素を含むガス（一般には空気が用いられる）が用いられる。また、生成物10として燃料極3では炭酸ガス10が生成し、酸化剤極8では水11が生成する。

第1図のような単位電池構成において、電解質として硫酸が主に用いられているが、その場合に液が電解質室5からもれて電極にも浸透するので

性能の面からみれば良好な特性が得られる。しかし、電池の使い方では電解液が外部にもれ出す危険性があり、又、燃料電池を動かすための補機類に耐酸性が要求されるため簡易化できない欠点がある。

このような欠点を解消するため電解質として高分子電解質を用い、又イオン交換膜を用いることが検討^{てい}される。（特開昭54-154048号公報）

しかし、これらの電解質を用いると、特に酸化剤極4側において、電解質が電極触媒側に十分に浸透しないため電池性能が不十分となる。

〔発明の目的〕

本発明の目的は、良好な電池性能と長寿命化を図ることができる燃料電池を提供することにある。

〔発明の概要〕

電解質室5の正極（酸化剤極4）側は触媒、電解質、酸化剤が互にふれ合う3相界面を形成する必要がある。酸化剤極4は通常撥水性を強くし、電解質が酸化剤室9側にしみ出すのを防いでいる。このことは気液界面であり比較的容易である。即

ち、電解質が流動性であつても容易に電解質が酸化剤室9側にしみ出すのが防止できる。したがつて、電解質の流動化を図り電解質と酸化剤極4の触媒層との界面を改善して性能を向上できる。

一方、燃料極3では酸化剤極4ほど撥水性は強くなく燃料供給系から流動性のよいメタノールや水が供給される。そのため、電解質としては、むしろ燃料供給系側にもれないことが要求される。

本発明は、酸化剤極側と燃料極側ではそれぞれ電解質に要求される特性を異なる点に着目し、電解質室をイオン交換膜によつて2つに区画し、酸化剤極側の電解質室には流動性の高い電解質を収納し、燃料極側には流動性の低い電解質を収納するようにしたものである。

第2図に電解質の違いによる陽イオン交換膜における透過係数を比較した。その結果、硫酸(A)の硫酸イオンはイオン交換膜の違つた材料でもほぼ同じ $5.4 \times 10^{-8} \text{ mol/mol/l, cm, min}$ であり水素イオン導電率の値の約0.5%にすぎないがもれることには変わりがなく少し寿命が長くな

るにすぎず本質的な解決にはならない。ところが、ポリスチレン^{スル}ホン酸(B)やポリエチレン^{スル}ホン酸(C)の溶液では分子量が大きいためにその分子量が小さい（単位分子の結合数が小さい）ものでもイオン交換膜の透過が極めて少なく燃料極3側へのものが防止できる。したがつて、ジニルベンゼン等の架橋のあるものでは更に透過しない。これに対して、酸化剤極4の電位をみると第3図のようにポリスチレンスルホン酸の分子量が大きくなりすぎると電位が低下し、特性が低下することを示している。その値は分子量で約10万前後を境にしている。

一方、燃料極3側をみると第4図に示すようにポリスチレンスルホン酸(B)およびポリエチレンスルホン酸Cのいずれも低分子量側で流出がみられ（電極を燃料に浸すことにより燃料の抵抗(R)が低下する（100時間後で比較）ことから判断）が、分子量を1万以上大きくすることによつて流出は無視できるようになる。また、ポリスチレンスルホン酸で比較的分子量が小さい場合でも約

180℃程度の温度で加熱するとスルホン酸基が一部消失するが、ジビニルベンゼン基で架橋した状態になり流出は防止される。

高分子電解質のベースはスチレン、エチレン以外にもスチレンージビニルベンゼン、アクリル、メタアクリル等特に制約はない。また陽イオン交換膜として、スルホン酸基を付加した陽イオン交換膜が望ましい。

以上のような結果、燃料極側の電解質は酸化剤側の電解質よりも分子量の大きい高分子電解質を用いることができる。また燃料極側および酸化剤側のいずれの電解質もほぼ同等の分子量であるが、燃料極側の電解質は微粉末および結着剤とともにペースト化することによつて流動性を小さくすることもできる。

〔発明の実施例〕

実施例 1

第5図に示すメタノールを燃料とする液体燃料の燃料電池において、電極は多孔質のカーボン基体にカーボン粉体に担持した白金系触媒を添着し

たものであつて、燃料極3と酸化剤極4はほぼ同じ構成である。ただし、酸化剤極4の方が強い撥水性が必要なことから、テフロン系ディスパージョン処理を燃料極3よりもやや多く行つて達成している。

電解質には隔膜12として強酸性のスルホン酸基を付加した陽イオン交換膜を用い、隔膜12と燃料極3との間の電解質側13にはシリコンカーバイドの微粉末に結着剤を処理したものと、ポリスチレンスルホン酸約10万gの分子量をもつものを約1対1の配合で混練した後、230℃で3h加熱し、その後粉碎して酸の溶液で混練したペースト状のものを介在させる。このとき、触媒層にも十分浸み込むよう触媒層上部から前記ペーストを送り込むこともあわせて行う。

一方、隔膜12と酸化剤極4との間の電解質側14は、ポリスチレンスルホン酸の約1万g程度の分子量の水溶液を介在させる。これを酸化剤極の触媒層にも十分しみ込ませておく。このようにして電解質と電極を組み立て単位電池とした燃料

電池は、その電池性酸も安定した極めて良好な性能が得られた。

この方法は電解質が電解質室5から燃料供給系や酸化剤供給系側への流出がなく最も安定で性能が良好な方法の一つである。

実施例 2

電極2には前述と同様多孔質のカーボン基体を用いカーボン粉体に担持した白金系触媒を添着したものであつて、燃料極3と酸化剤極4はほぼ同じ構成である。電解質室5には隔膜12として強酸性のスルホン酸基を付加した陽イオン交換膜を用い、隔膜12と燃料極3との間の電解質側13、隔膜12と酸化剤極4との間の電解質側14にいずれも約5万gの分子量をもつポリスチレンスルホン酸を用いた。ただし、隔膜12と燃料極3との間には電解質の保持のためシリコンカーバイドの微粉末に結着剤を処理したものとポリスチレンスルホン酸を約1対1の配合で混練した後230℃で3h加熱しその後粉碎して酸の溶液で混練したペースト状のものにした。この場合にも触媒層

にペーストを十分浸み込ませた。

この場合には同じ分子量の酸性電解質を用いることができるので前記より作業工程が簡易化される。

実施例 3

電極構成は前記のものと同様であつて、電解質室5の隔膜12は陽イオン交換膜を用いる。隔膜12と燃料極3側の電解質13には分子量1万程度以上のポリスチレンスルホン酸を用い、隔膜12と酸化剤極4側の電解質には分子量が1万よりも小さいポリスチレンスルホン酸を用いる。この場合、燃料極3を経て仮に電解質が燃料室漏れても燃料供給系に設けられた分離層15により電解質が捕捉されるため燃料供給系への電解質の漏れが防止できる。分離層としては、隔膜12と燃料極3側に収納されるポリスチレンスルホン酸の分子サイズよりも小さい微細孔を有し、有機物、無機物又は金属質からなる耐酸性のものであればよい。このような材料として、特にフッ素系の薄膜や磁器の焼結体が好適である。

〔発明の効果〕

以上のように本発明によれば、電解質の燃料供給系へのもれがなく、同時に酸化剤極における界面が改善され安定で良好な性能を有する燃料電池を供給することができる。

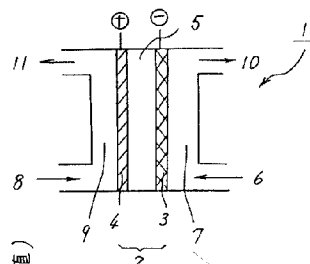
図面の簡単な説明

第1図は液体燃料電池の単位電池の原理図を示す図、第2図は電解質の種類とその隔膜の透過量との関係を示す図、第3図は電解質の分子量と酸化剤極電位の関係を示す図、第4図は電解質の種類と燃料極からのもれによる燃料供給系の抵抗の変化を示す図、第5図および第6図は本発明による燃料電池の単位電池構成図を示す図である。

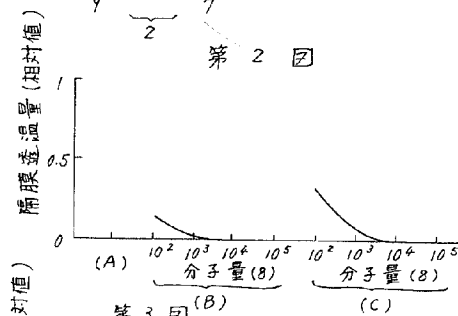
1…単位電池、2…電極、3…燃料極、4…酸化剤極、5…電解質室、6…燃料、7…燃料室、8…酸化剤、9…酸化剤室、10…隔膜、11…分離層。

代理人 弁理士 鶴沼辰之

第1図

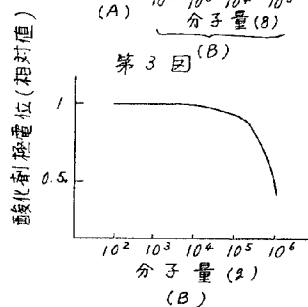


第2図

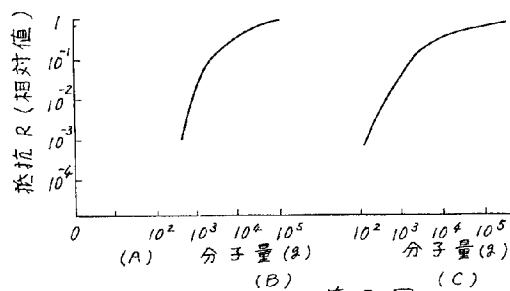


第3図(B)

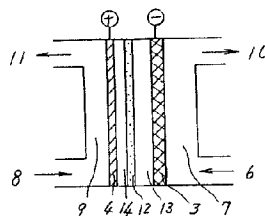
(C)



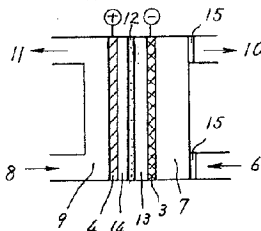
第4図



第5図



第6図



第1頁の続き

②発 明 者 山 口 元 男 日立市幸町3丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究
所内

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-042871

(43)Date of publication of application : 01.03.1986

(51)Int.Cl.

H01M 8/04
B60K 1/04
B60R 16/04

(21)Application number : 59-164306

(71)Applicant : NISSAN MOTOR CO LTD

(22)Date of filing : 07.08.1984

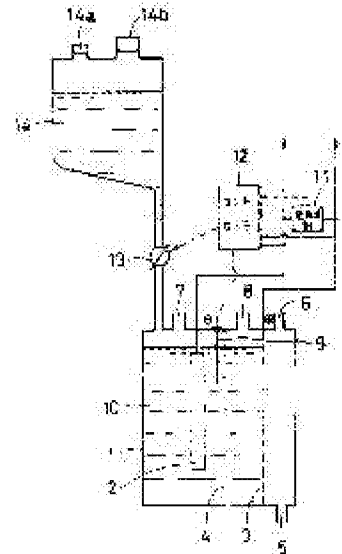
(72)Inventor : NAKAMURA MASASHI
TAKAGI YASUO
URAKAWA HARUNORI

(54) POWER SOURCE DEVICE FOR AUTOMOBILE

(57)Abstract:

PURPOSE: To make generation of electromotive force steady of a fuel cell which is used as a power source device for an automobile by detecting change of electromotive force caused by change of fuel temperature and supplementing fuel when the electromotive force drops below a specified value.

CONSTITUTION: A fuel cell for automobile is formed by accommodating a fuel electrode 2 which electrochemically oxidizes liquid fuel such as methanol, an oxygen electrode 3 which electrochemically reduces oxygen in the air, and a separator 4 interposed between electrodes 2 and 3. A sensor 9 detects liquid fuel temperature and a potentiometer 11 detects electromotive force, and detected signals are inputted to a controller 12 containing a microcomputer. The controller 12 operates an electromagnetic valve 13 to supplement fuel from a fuel tank 14 to the fuel cell. The electromotive force is corrected by temperature signal, and when the electromotive force drops below a specified value, fuel is supplemented. Therefore, the fuel cell is operated with steady electromotive force.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of

rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-42871

⑤ Int.Cl.⁴H 01 M 8/04
B 60 K 1/04
B 60 R 16/04

識別記号

庁内整理番号

P-7623-5H
6948-3D
2105-3D

④ 公開 昭和61年(1986)3月1日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑥ 発明の名称 自動車用電源装置

⑦ 特 願 昭59-164306

⑧ 出 願 昭59(1984)8月7日

⑨ 発 明 者 中 村 正 志 横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内
⑩ 発 明 者 高 木 靖 雄 横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内
⑪ 発 明 者 浦 川 春 紀 横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内
⑫ 出 願 人 日産自動車株式会社 横浜市神奈川区宝町2番地
⑬ 代 理 人 弁理士 鈴木 弘男

明 細 書

1. 発明の名称

自動車用電源装置

2. 特許請求の範囲

燃料電池の起電力を検出する起電力検出手段と、該起電力検出手段により検出された起電力が所定値以下のとき燃料電池に燃料を供給する燃料供給手段とを有することを特徴とする自動車用電源装置。

3. 発明の詳細な説明

(1) 産業上の利用分野

本発明は燃料電池の燃料補給を適確に行なうようにした自動車用電源装置に関する。

(2) 従来技術

最近燃料電池が注目され、自動車などの電源として車両に搭載することが考えられている。

現在燃料電池には水素-酸素燃料電池、炭化水素燃料電池、メタノール燃料電池、金属-空気燃料電池など種々開発されているが、自動車用としては比較的安価なメタノールを燃料とす

るメタノール燃料電池が有効である。

しかしながら、燃料電池においては、燃料の化学的变化により発電を行なうため、電解液中の燃料濃度が変化すると発電効率が低下するという問題点があつた。

(3) 発明の目的および構成

本発明は上記の点にかんがみてなされたもので、燃料電池の燃料濃度の制御を正確に行なうことを目的とし、この目的を達成するために、燃料電池の起電力を検出し、該起電力が所定値以下のとき燃料供給を行なうように構成した。

(4) 実施例

以下図面に基づいて本発明を説明する。

第1図は本発明による自動車用電源装置の一実施例の概略線図である。

図において、1は燃料電池の電槽、2は電槽1内に配置されメタノールなどの液体燃料を電気化学的に酸化する燃料極、3は電槽1内に配置され空気中の酸素を電気化学的に還元する酸素極2と酸素極3との間には隔膜4が設けられ

ている。5は化学反応により生成される水の排出口、6は空気取入口、7は燃料極2で発生した炭酸ガスの排出口、8は水蒸気や空気中の未反応の窒素ガスの排出口である。9は電槽1内に入っている電解液10の温度を検出する液温センサ、11は燃料電池の起電力を検出するための電位差計、12は液温センサ9の出力に基づいて起電力を補正し電磁バルブ13を開閉する開閉信号を出力するマイクロコンピュータなどにより構成されたコントローラで、コントローラ12自身は燃料電池で作動する。14は燃料電池に補給すべき燃料を蓄える燃料タンク、14aは多孔質フィルタ付通気孔、14bは燃料供給開閉蓋である。

次に第2図のフローチャートを用いて燃料の補給動作を説明する。

燃料電池が作動すると、電槽1内の燃料極2のある室における電解液中のメタノール濃度が低下し、これにより一定負荷に対する燃料電池の起電力が低下する。この起電力変化は電位差

ル濃度の約 $1/5 \sim 1/10$ の低下に相当する)と判断したときは、電磁バルブ開信号を出力する(F-6)。その結果電磁バルブ13が開き燃料タンク14から電槽1内に燃料が供給される。その結果、電槽1内の燃料濃度が上昇して起電力が増加し、理論起電力との差が20mv以下になれば、コントローラ12から電磁バルブ閉信号が出力し、電磁バルブ13が閉じて燃料の供給が停止する。

ステップ(F-5)において、実際の起電力と理論起電力との差が20mv以下ならば電磁バルブ13は閉じたままステップ(F-1)からの動作を繰り返す。

上記の燃料補給動作は燃料電池の作動温度が低い場合でも高い場合でも同じである。

本発明の効果

以上説明したように、本発明においては、燃料電池の燃料温度の変化にともなう起電力の変化を検出し、起電力の低下が所定値以上のときは燃料を供給するようにしたので、燃料の補給

計11により検出される(F-1)。

ところで自動車は様々な環境の下で使用され、しかも比較的頻繁に発進、停止を繰り返したり、車載負荷の切入を行なうことが多いので、車載燃料電池の負荷の断続が頻繁となり、電解液の温度変化もはげしい。このために燃料電池の起電力が安定しにくく、特に低温時には起電力が低下する傾向がある。そこで燃料電池の温度により起電力を補正する事が必要である。そこで液温センサ9により電解液の温度を検出する(F-2)。コントローラ12は所定の動作に従って電位差計11から出力される起電力を液温センサ9からの温度信号により補正し(F-3)、この補正された起電力を予め定めた理論起電力と比較する(F-4)。この理論起電力は、燃料電池の電極の極板面積や電解液濃度などから算出され、コントローラ12に設定されている。ステップ(F-4)における比較の結果実際の起電力(補正した起電力)が理論起電力よりたとえば20mv以上(これはメタノール

が適確にでき燃料電池の作動温度にかかわらず安定した起電力を得ることができる。

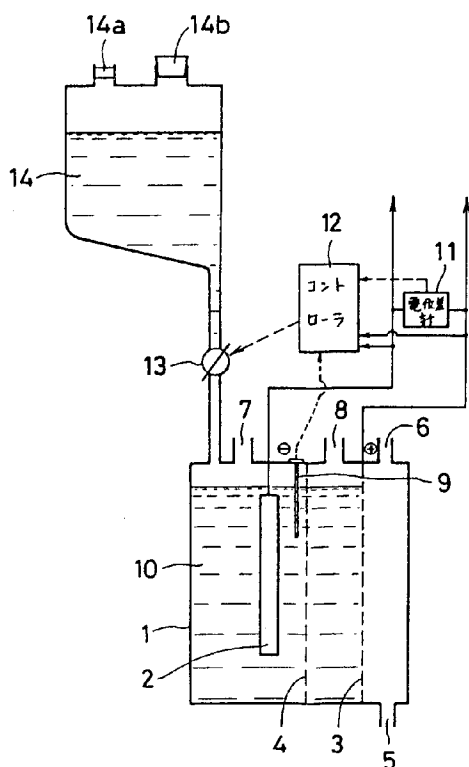
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明による自動車用電源装置の一実施例の概略線図、第2図は本発明による燃料補給動作を説明するフローチャートである。

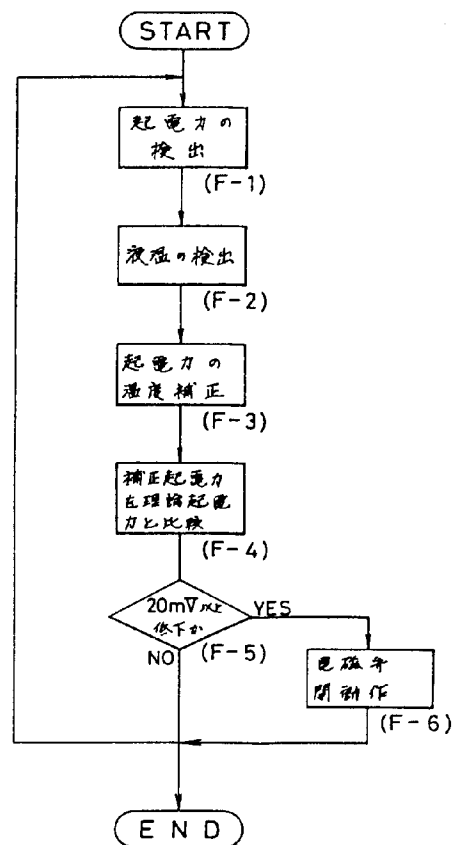
- | | |
|-----------|-----------|
| 1…燃料電池の電槽 | 2…燃料極 |
| 3…酸素極 | 4…隔膜 |
| 5…水排出口 | 6…空気取入口 |
| 7…炭酸ガス排出口 | 8…窒素ガス排出口 |
| 9…液温センサ | 10…電解液 |
| 11…電位差計 | 12…コントローラ |
| 13…電磁バルブ | 14…燃料タンク |

特許出願人 日産自動車株式会社
代理人 弁理士 鈴木 弘 男

第 1 図



第 2 図



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-058170

(43)Date of publication of application : 25.03.1986

(51)Int.Cl.

H01M 8/04

(21)Application number : 59-179968

(71)Applicant : SHIN KOBE ELECTRIC MACH CO
LTD

(22)Date of filing : 29.08.1984

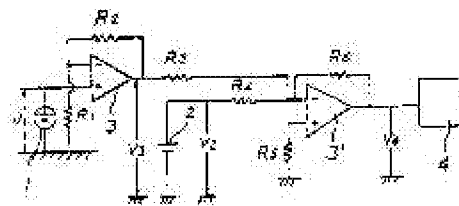
(72)Inventor : WATANABE KENICHI
NOMURA YOICHI
TAKABORI YOSHIKATSU
KONUKI TOSHIAKI

(54) OPERATION DEVICE OF LIQUID FUEL CELL

(57)Abstract:

PURPOSE: To make fuel supplement possible without detecting fuel concentration by detecting temperature and output voltage of a liquid fuel cell by an element arranged in the cell, and controlling fuel concentration of the cell by a signal from the device.

CONSTITUTION: A thermo couple 1 which detects temperature and an element which detects cell output voltage V2 are arranged in a liquid fuel cell 2 which uses hydrazine or methanol as fuel. Voltage V1 generated in the thermo couple 1 is amplified with an operating amplifier 3, and added to output voltage V2 of the cell 2 to obtain voltage V4. When a value of the voltage V4 is decreased below a specified value, fuel is supplemented from a fuel supplement unit 4. Thereby, when temperature and output voltage of the cell 2 exceed a specified value, fuel concentration is decreased, and when they are below a specified value, fuel concentration is controlled so as to increase it.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of

rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-58170

⑤ Int.Cl.⁴

H 01 M 8/04

識別記号

庁内整理番号

F-7623-5H

⑬ 公開 昭和61年(1986)3月25日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全2頁)

⑭ 発明の名称 液体燃料電池の操作装置

⑮ 特 願 昭59-179968

⑯ 出 願 昭59(1984)8月29日

⑰ 発 明 者 渡 辺 健 一 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号 新神戸電機株式会社
内

⑱ 発 明 者 野 村 洋 一 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号 新神戸電機株式会社
内

⑲ 発 明 者 高 堀 好 克 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号 新神戸電機株式会社
内

⑳ 発 明 者 小 貫 利 明 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号 新神戸電機株式会社
内

㉑ 出 願 人 新神戸電機株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

明 細 書

1. 発明の名称 液体燃料電池の操作装置

2. 特許請求の範囲

液体燃料電池の温度及び出力電圧とを液体燃料電池に装設した素子で検知し、それぞれの素子からの信号によって液体燃料電池の燃料濃度を制御することを特徴とする液体燃料電池の操作装置。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明はヒドラジンまたはメタノールを燃料とする液体燃料電池の燃料供給装置に関するものである。

従来の技術

従来液体燃料電池における燃料の供給方法は、液体燃料電池の燃料極に供給する燃料と電解液との混合物中に燃料濃度を検知する素子を装設し、燃料濃度検出素子により検出された値が所定値以下になると燃料を供給する方法(杉本達

志、宗倉薫、荒巻敏、静止型ヒドラジン空気燃料電池の研究Ⅱ、500W積層電池、電気化学および工業物理化学、vol 50、No 8、1982)である。

発明が解決しようとする問題点

液体燃料電池の周囲の温度の上昇により液体燃料電池の温度が上昇すると燃料が自己分解し、液体燃料電池の温度がさらに上昇する欠点があった。

問題点を解決するための手段

本発明は上記の如き欠点を除去するもので、液体燃料電池の出力電圧及び温度を検知することにより、液体燃料電池に燃料を供給することができる装置である。

作用

燃料濃度検出素子を使用することなく、燃料を補給することができる。

実施例

1は熱電対、2は液体燃料電池、3、3'はオペレーショナルアンプ、 $R_1 \sim R_n$ は抵抗、 V_1

V_1 、 V_2 、 V_3 はそれぞれ熱電対 1、液体燃料電池 2、オペレーショナルアンプ 3、3' の出力電圧、4 は燃料供給装置である。

この作動機構を説明すると、熱電対 1 で発生した電圧 V_1 は、オペレーショナルアンプ 3 で電圧増幅し、電池電圧 V_2 とともにオペレーショナルアンプ 3' で係数加算し、出力電圧 V_3 を得、該出力電圧 V_3 の絶対値が所定値以下になった場合に燃料供給装置 4 で燃料を補給する。従って、液体燃料電池 2 の温度及び出力電圧が高くなりすぎた場合、燃料濃度は低く抑え、液体燃料電池 2 の温度が低い場合または出力電圧が低い場合には燃料濃度は高くすることができる。

発明の効果

上述したように本発明は、液体燃料電池において、燃料濃度検出素子を使用することなく、燃料を補給することができる等工業的価値極めて大なるものである。

4. 図面の簡単な説明

図面は本発明の一実施例を示す回路図である。

1 は熱電対、2 は液体燃料電池、3、3' はオペレーショナルアンプ、4 は燃料補給装置

特許出願人

新神戸電機株式会社

代表取締役 櫻井 泰 男

